

고연소도 핵연료 피복관의 수소화물 분포거동 Behaviors of Hydride Distribution in High Burn-up Nuclear Fuel Cladding

김선기, 이찬복, 김대호, 김영민, 양용식

Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Dukjin-dong Yusong-gu, Daejeon 305-353, Korea
kimsk@kaeri.re.kr

1. 서론

최근의 50,000~60,000 MWd/tU 이상의 고연소도 핵연료에서는 기존의 연소도에서는 크게 문제시되지 않았던 냉각수산화에 의한 소위 'expected hydriding'의 경우에도 최대 산화막 두께가 $\sim 100 \mu\text{m}$ 인 부분에서의 수소침투량이 $\sim 500 \text{ ppm}$ 이상 되는 것으로 보고되고 있다. 그러나 실제 산화막의 두께가 이 보다 더 두꺼운 경우가 종종 관찰되며 이에 따른 수소침투량이 피복관 재료의 연성이 거의 사라질 정도의 수소침투량을 초과하는 양인 1,000 ppm에 이르고 있다.

최근의 고연소도 추이에 따른 피복관 부식 가속화 기구 또한 금속-산화막 경계에서 다량 농축되어 석출되는 수소화물의 크기, 분포 및 방향성과 관련 지어 보고된 바 있다[1-2]. 핵연료피복관의 기계적성질 저하에 가장 지배적인 역할을 하는 수소화물의 석출은 저연소도에서는 대체로 균일한 분포를 보여주지만, 고연소도로 갈수록 수소화층의 형성 혹은 국부적인 영역에서의 집중적인 석출 등으로 기계적 건전성에 더욱 더 심각한 문제를 야기시키고 있는 것이다. 이에 본 논문에서는 이러한 비균일석출분포의 거동을 살펴보고 재료내의 국부적인 수소화물의 양에 따른 기계적성질변화를 미세경도 측정을 통해서 그 차이를 확인해보고자 한다.

2. 실험

수소화반응은 400°C 에서 수행되었으며 수소화물 분석을 위해 수소화반응이 종료된 시편을 마운팅(mounting)한 후 시편의 단면을 2,000 grit까지 SiC sand paper로 연마하였다. 연마된 시편은 수소화물을 관찰하기 위해 $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HF} = 10:10:10:1$ 의 조성을 갖는 에칭(etching) 용액으로 swab 에칭하여 광학현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

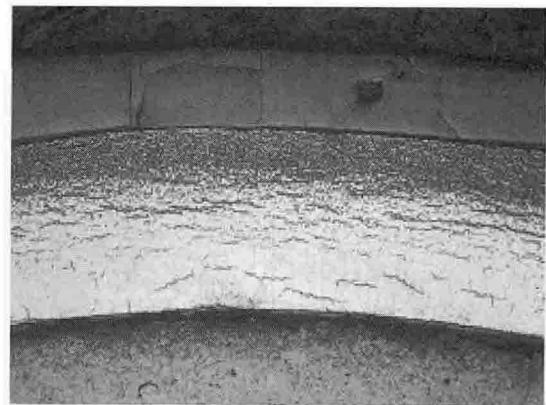
3.1 수소화물 분포 거동

핵연료피복관내 수소화물 생성의 경우 고연소도로 갈수록 수소침투량도 이에 따라 증가하며 피복관 재료내에 균일하게 분포하지 않고 <그림

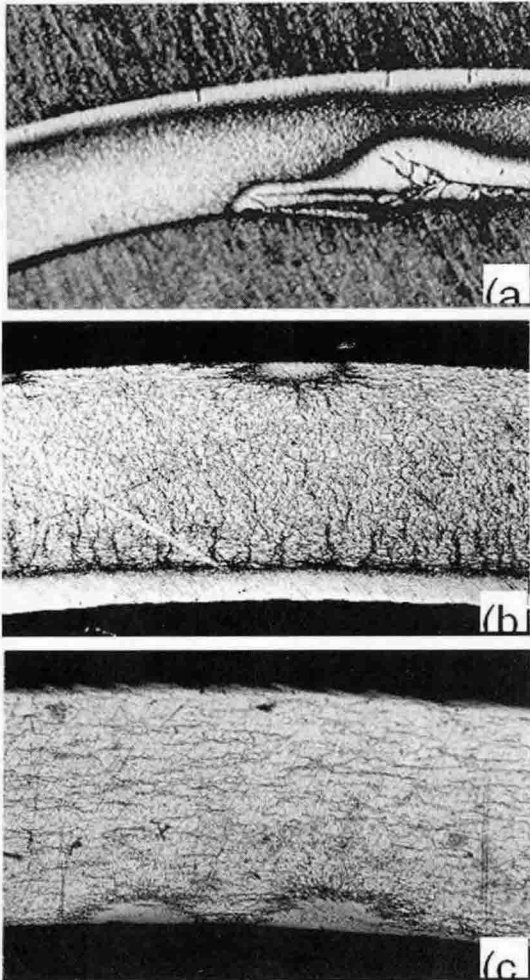
3-1>과 같이 열확산(thermal diffusion)에 따라 금속과 산화막의 계면부에 수소화물 층(hydride layer)이 집중되거나 <그림 3-2>에서 보는 것처럼 국부적 영역에 집중된다는데 그 심각성이 있다. 따라서 수소침투량을 평가할 때 시편의 일부를 절취하여 용해하여 그 함유량을 측정하게 되는데 그 측정값은 시편 전체에 대한 수소함유량이므로 실제 국부적인 수소침투량은 그보다 훨씬 큰 값이 된다. 결국, 실제 피복관의 기계적성질은 피복관내 함유된 수소의 평균함유량보다는 국부적으로 집중된 영역에서의 수소함유량 혹은 금속과 산화막의 계면부에 집중되어 형성된 수소화물 층에서의 수소함유량에 의해 결정되는 것이다.

<그림 3-2>는 국부적인 수소침투가 발생한 경우로서 초기 및 손상단계까지 진행된 소위 'sunburst' 형태의 국부적 수소침투 거동을 보여주고 있다. 이러한 'sunburst' 형태의 국부적 수소침투 현상은 1,000 ppm의 수소침투량에서도 관찰이 되었으며 약 5,500 ppm의 수소침투량에서는 'sunburst' 부분에서 균열을 포함하는 심한 손상이 관찰되었고 취화(embrittlement)로 인해 수소화물이 떨어져나가는 손상형태(flake-off)를 보였다.

특히, 이러한 'sunburst' 형태의 국부적 수소침투 현상은 주로 튜브의 외면 보다는 내면에서 주로 발생하였는데 이는 피복관 외면의 경우 육안 검사나 기타 결함을 찾기 위한 검사가 용이하나 내면의 경우 그렇지 못하기 때문에 피복관 표면 처리의 차이에 기인한 것으로 생각된다.



<그림 3-1> 금속과 산화막의 계면부의 수소화물 층



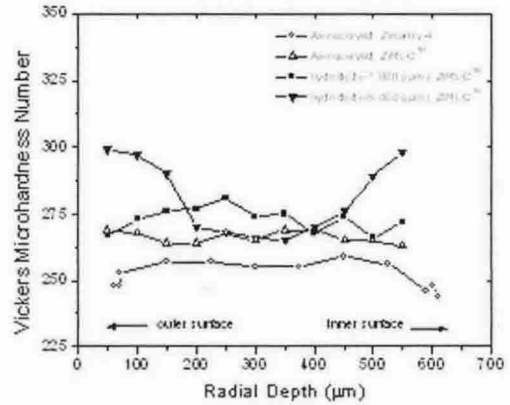
<그림 3-2> 금속과 산화막의 계면부에 석출된 수소화물 층

3. 2 미세경도 측정을 통한 수소화물 평가

수소화막이 생성된 시편의 경우, 미세구조 관찰을 위한 기계적인 연마과정이나 에칭시에 수소화막이 생성된 튜브의 외부가 상대적으로 연마가 많이 되고 에칭속도가 상당히 빠르기 때문에 수소화막을 관찰하는 것이 용이하지는 않다. 따라서 이러한 수소화막의 존재여부를 확인 하기 위한 간접적인 방법으로서 Vickers 미세경도를 측정하였다. <그림 3-3>에 수소침투가 되지 않은 Zircaloy-4 와 ZIRLO™ 튜브의 미세경도값과 1,000 ppm 및 5,000 ppm 만큼의 수소침투량을 보이는 ZIRLO™ 튜브의 미세경도값을 반경방향으로 현미경으로 관찰하면서 50 μm 씩 이동하면서 측정한 결과를 나타내었다.

수소침투가 안된 시편의 경우에는 약 250~270 의 미세경도값을 보였고 1,000 ppm 의 수소가 침투된 ZIRLO™ 튜브의 경우도 별다른 차이가 관찰되지는 않았다. 그러나 5,000 ppm

의 수소가 침투된 ZIRLO™ 튜브의 경우는 튜브의 외부면과 내부면 지정에서 두드러진 미세경도값의 증가가 관찰되었다. 외부표면부의 경우 미세경도값이 약 300 에 이르렀다. 이러한 결과로부터 피복관재료내에서 국부적인 수소화물의 양에 따라 기계적성질이 국부적으로 다르다는 사실을 확인하였다.



<그림 3-3> 반경방향으로 측정한 Vickers 미세 경도측정결과

4. 결론

고연소도핵연료피복관의 경우 생성되는 수소화물의 분포거동을 보게 되면, 고연소도로 갈수록 피복관 재료내에 균일하게 분포하기 보다는 금속과 산화막의 계면부에 수소화물 층(hydride layer)이 집중되거나 국부적 영역에 집중되는 특징이 두드러진다. 이에 따라 피복관 재료내 기계적성질 저하는 피복관 전체평균 수소함유량에 의해서라기 보다, 가장 취약한 지점인 특정영역에서의 수소화물의 양에 좌우된다. 이러한 것을 Vickers 미세경도 측정을 통하여 국부적인 수소함유량의 증가에 따라 기계적성질 저하가 증가함을 확인하였다.

참고문헌

[1] A. M. Garde, "Enhancement of Aqueous Corrosion of Zircaloy-4 Due to Hydride Precipitation at the Metal-Oxide Interface", Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium, ASTM STP 1132 (1991) 566
 [2] M. Blat and J. Bourgoin, "Corrosion Behavior of Zircaloy-4 Cladding Material: Evaluation of the Hydriding Effect", Proceedings of International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance, Portland, Oregon, (March 2-6 1997) 250